

卢氏香茶菜乙素的结构

郑新荣 高增义 唐晋琪

孙汉董* 林中文

(河南省科学院生物研究所 郑州)

(中国科学院昆明植物研究所)

摘要 从卢氏香茶菜叶的乙醚提取物中分得一个新的二萜化合物, 卢氏香茶菜乙素 (ludongnin B), 其结构经各项光谱数据确定为 (1) 式。

关键词 二萜化合物; 对映-贝壳杉烷; 卢氏香茶菜; 卢氏香茶菜乙素; 结构; ^1H NMR; ^{13}C NMR

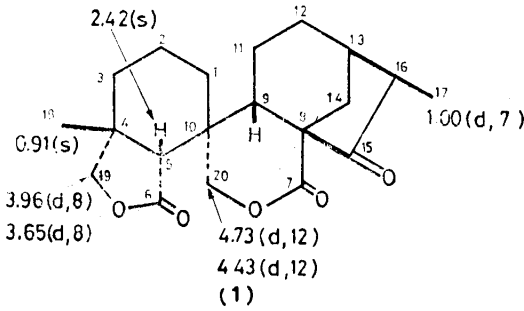
卢氏香茶菜 (*Rabdosia rubescens* Hara var. *lushiensis* Gao et Li) 产于河南省中部的伏牛山西部地区, 其中尤以卢氏县分布较广, 民间亦用来作为治疗食管癌和贲门癌的药物。从该植物叶的乙醚提取物中, 我们已报道了生理活性成分卢氏香茶菜甲素的分离^[1], 本文报告另一个微量的、新的二萜化合物——卢氏香茶菜乙素的结构。

卢氏香茶菜乙素 (1) $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_5$ (由元素分析和以甲烷作气体的化学离子源质谱测定), mp 296—299°C。其 ^{13}C NMR (见1a) 波谱显示存在有二个 CH_3 , 八个 CH_2 , 四个 CH , 三个四取代碳和三个羰基碳。由 ν_{max} (KBr) 1768和1748 cm^{-1} ; ^1H NMR (见1) δ 4.73和4.43 (各1H, ABd, $J=12\text{Hz}$), 3.96和3.65 (各1H, ABd, $J=8\text{Hz}$); ^{13}C NMR δ 176.5(s), 171.3(s)和76.2(t), 69.0(t)的信息提示化合物 (1) 与ludongnin A (2)^[1]有着类似的结构, 同样存在着一个 δ -内酯 (C7—20之间) 和一个 γ -内酯 (C6—19之间)。又从 (1) 无UV吸收; ν_{max} 1725 cm^{-1} ; ^1H NMR δ 1.00 (3H, d, $J=7\text{Hz}$); ^{13}C NMR δ 215.2 (s), 50.8 (d) 和16.5 (q) 的数据表明 (1) 与 criocalyxin A (3)^[2]一样, D环的末端双键也被还原成了仲甲基, 即 (1) 的D环为饱和的五元环酮。将化合物 (1) 与 (2) 的 ^1H 和 ^{13}C NMR波谱数据仔细比较后, 可发现 (1) 中除了D环被还原成饱和五元环酮外, A、C环中无含氧取代官能团。由于 (1) 没有11— αOH 取代, 故 (2) 的11—C (δ 65.1), 9—C (δ 46.8) 和12—C (δ 34.2) 在 (1) 中分别高场位移至 11—C (δ 17.1), 9—C (δ 42.7) 和12—C (δ 29.4)。另外, (1) 中的20—C由于没有受到 11— αOH 的去屏蔽效应的影响, 其化学位移值由 (2) 中 δ 71.6 高场位移至 δ 69.00。基于上述, 我们提议卢氏香茶菜乙素的结构应以 (1) 式表示。

本研究 ^1H 和 ^{13}C NMR用Bruker WH-90型波谱仪测定, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ 为溶剂, TMS 内标; MS用Finnigan-4510型质谱仪测定。

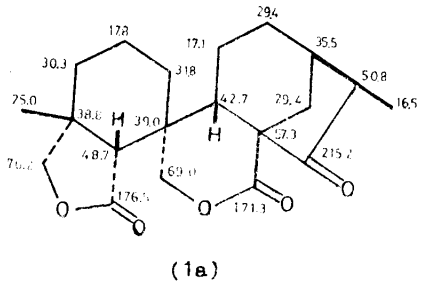
本文于1985年9月18日收到。

• 通讯联系人



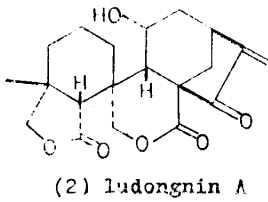
(1) 卢氏香茶菜乙素的¹H NMR (C₅D₅N) 数据; δ值; 括号内为峰裂数和J值 (Hz)

(1) ¹H NMR data of ludongnin B in C₅D₅N; δ values, multiplicity and J values (in Hz) in parentheses

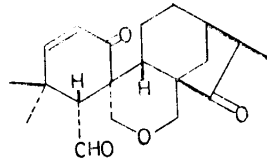


(1a) 卢氏香茶菜乙素的¹³C NMR 数据 (C₅D₅N)

(1a) ¹³C NMR data of ludongnin B in C₅D₅N



(2) ludongnin A



(3) eriocalyxin A

参 考 文 献

- [1] 郑新荣、高增义、孙汉董、林中文, 1984: 云南植物研究, 6 (3): 316—320.
[2] 王宗玉、许云龙, 1982: 云南植物研究, 4 (4): 407—411.

STRUCTURE OF LUDONGNIN B

Zheng Xinrong, Gao Zenyi and Tang Jinqi

(Henan Institute of Biology, Academy of Henan Province, Zhengzhou)

Sun Handong* and Lin Zhongwen

(Kunming Institute of Botany, Academia Sinica)

Abstract *Rabdosia rubescens* Hara var. *lushiensis* Gao et Li (Labiateae) which is widely distributed in the Funiushan west area of Henan, has been used for the treatment of esphagel and cardial carcinoma in Henan. We have reported the isolation and the structural determination of ludongnin A from the ethereal extract of the dry leaves of this plant. The present paper, we report studies on a new crystalline diterpenoid, ludongnin B [C₂₀H₂₆O₅, mp 296—9 °C] which is a minor component isolated from the same plant and its structure has been shown to be *ent*-6, 7-spirosec-7, 20-δ-lactonic ring-6, 19-γ-lactonic ring-16-kaurane-15-one (1) on the basis of spectroscopic evidence and compared with known compound, ludongnin A.

Key words Diterpenoid; *ent*-kaurane; *Rabdosia rubescens* var. *lushiensis* ludongnin B; Structure; ¹H NMR; ¹³C NMR